
ANALISIS UNSUR LOGAM BERAT DALAM JARINGAN KORAL DARI PANTAI NANGGROE ACEH DARUSALAM DENGAN TEKNIK ANALISIS PENGAKTIFAN NEUTRON (APN)

Yulizon Menry

Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi – BATAN, Jakarta

ABSTRAK

ANALISIS UNSUR LOGAM BERAT DALAM JARINGAN KORAL DARI PANTAI NANGGROE ACEH DARUSALAM DENGAN TEKNIK PENGAKTIFAN NEUTRON (APN). Metode analisis pengaktifan neutron telah dilakukan untuk analisis unsur logam berat dalam jaringan koral. Pemisahan antara jaringan koral dengan kerangkanya dilakukan melalui proses oksidasi ke dalam larutan 10% hidrogen peroksida dan proses sonikasi dalam *ultrasonic bath*. Iradiasi contoh dilakukan di Reaktor Penelitian Siwabessy-BATAN dengan neutron termal dan fluks $\sim 10^{13}$ neutron.cm⁻².det⁻¹ pada 50 MW selama 20 menit. Pencacahan cuplikan jaringan koral, kerangka koral dan standar menggunakan spektrometer gamma setelah melalui *cooling time* 5 dan 30 hari. Sistem pencacahan dikalibrasi dengan standar ¹⁵²Eu. Unsur-unsur yang dianalisis dalam jaringan koral dengan metode APN ini adalah Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Sb, Hg dan As. Radionuklida ⁶⁵Zn sebagai unsur esensial dengan rentang konsentrasi yang lebar dan waktu paro yang tidak panjang dapat digunakan sebagai perunut radioaktif untuk penelitian lanjutan tentang studi bioakumulasi pada koral dengan teknik nuklir.

Kata kunci: Analisis pengaktifan neutron, unsur logam berat, jaringan koral

ABSTRACT

ANALYSIS OF HEAVY METAL ELEMENTS IN CORAL TISSUE FROM NANGGROE ACEH DARUSALAM COAST BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS (NAA). Neutron activation analysis method has been done for analysis of heavy metal elements in coral tissues. Removing coral tissues from its skeleton is done through oxidation process using 10% hydrogen peroxide solution and by sonication process. Samples and standard were irradiated together at Siwabessy Research Reactor - BATAN with a thermal neutron flux $\sim 10^{13}$ n.cm⁻².s⁻¹ by 50 MW during 20 minutes. Coral tissue samples, skeleton and standard were measured by Gamma Spectrometer after 5 and 30 days of cooling time respectively. The system is calibrated by ¹⁵²Eu radionuclide standard. Elements analyzed in coral tissue by this method are Cr, Mn, Fe, Co, Z, Cd, Sb, Hg and As. Considering as essential element with wide range concentration and long enough half live, ⁶⁵Zn, radionuclide is considered as an essential element can be used as a radiotracer in coral bioaccumulation for future research.

Keyword: Neutron activation analysis, heavy metal element, coral tissue

PENDAHULUAN

Koral adalah struktur di dasar laut berupa deposit calsium karbonat yang dihasilkan oleh hewan karang yang menjadi tempat hidup, berkembang biak, pertumbuhan, berlindung dari serangan pemangsa serta tempat mencari makan berbagai jenis ikan dan biota laut lainnya. Koral juga bermanfaat sebagai pelindung pantai dari hempasan ombak, sumber protein bagi masyarakat, sebagai salah satu sumber obat-obatan untuk berbagai macam penyakit, tempat asuhan, berkembang biak dan perlindungan berbagai jenis biota laut [1,2,8,9].

Koral termasuk ekosistem yang paling tua di bumi. Kerusakan ekosistem koral akibat sedimentasi, gempa bumi, *tsunami*, pencemaran, pembuangan jangkar kapal, penangkapan ikan menggunakan bahan peledak dan lain-lain pada akhirnya akan menurunkan potensi sumber daya laut dan menghilangkan semua manfaat yang disebutkan di atas. Sementara untuk kembali tumbuh, membangun struktur dan berkembangnya koral akan membutuhkan waktu yang sangat lama (tingkat pertumbuhan rata-rata 1 cm/tahun) [1,2,8,9].

Hewan karang atau *reef corals* (*Anthozoa*) merupakan penyusun utama koral, karena mampu membuat "bangunan" dari proses pengendapan kalsium karbonat (CaCO_3). Hewan karang ini dalam hidupnya bersimbiosis dengan alga bersel satu *zooxanthellae* (*Symbiodinium microadriaticum*) yang berada pada sel di lapisan endodermis. Hasil samping dari proses fotosintesis *zooxanthellae* adalah endapan kalsium karbonat dengan berbagai bentuk dan struktur yang khas tergantung dari jenis inang (*host*) hewan karang. Semakin maksimal proses fotosintesis *zooxanthellae*, maka semakin maksimal pula kalsium karbonat yang dapat diendapkan, berarti semakin cepat proses pertumbuhan koral [1,2,8,9].

Pada tanggal 26 Desember 2004, gempa bumi dan *tsunami* menyebabkan kerusakan dan korban jiwa yang besar di Provinsi Nanggroe Aceh Darusalam (NAD) dan Sumatera Utara. Ekosistem laut, antara lain hutan *mangrove* dan koral juga mengalami kerusakan. Hasil pengkajian BAPPENAS memperkirakan sekitar 30% dari 97.250 ha luas koral di Nanggroe Aceh Darusalam dan Sumatera Utara mengalami kerusakan akibat *tsunami*. Selain secara langsung menjadi penyebab kerusakan koral, *tsunami* juga membawa berbagai macam polutan dengan konsentrasi tinggi dan sedimen dari daratan menuju ke ekosistem laut. Pengkajian dalam usaha merencanakan, rekonstruksi, rehabilitasi dan rekoverti ekosistem laut, selain dana, memerlukan banyak data (hasil penelitian, monitoring, *survey* dan lain-lain) dari ekosistem laut itu sendiri pasca *tsunami*, terutama data koral sebagai komponen utama pendukung ekosistem laut. *International Atomic Energy Agency* (IAEA) telah dan sedang mengembangkan berbagai program kegiatannya (*Regional Co-operative Agreement, Research Contract, Technical Cooperation*) tentang pemanfaatan teknik analisis nuklir dalam bidang kelautan dan BATAN melalui berbagai kegiatannya terus mengembangkan penelitian aplikasi teknik nuklir kelautan dalam menunjang program pembangunan nasional [2,8].

Metode analisis unsur logam berat dengan aktivasi pengaktifan neutron (APN) telah digunakan secara luas dalam mengidentifikasi dan menganalisis unsur logam berat (*trace metals*) dalam contoh sedimen dan biota. Keuntungan analisis contoh dengan metode APN ini adalah

dapat menganalisis unsur logam berat dalam contoh secara serempak dengan konsentrasi yang sangat kecil (orde ppb), jumlah contoh yang sedikit, tidak ada pengaruh dari proses pelarutan terhadap jumlah contoh yang sangat sedikit dan tidak merusak contoh. Pada penelitian ini dilakukan modifikasi pada preparasi contoh yaitu pemisahan antara jaringan koral dengan kerangkanya melalui proses oksidasi. Satu kelemahan analisis unsur logam berat dalam jaringan koral dengan metode ini adalah pengaruh tingginya tingkat konsentrasi natrium (Na) dalam contoh yang dapat menutupi puncak-puncak unsur lain dalam spektrum contoh. Disamping untuk mendapatkan kandungan unsur logam berat dalam jaringan koral, data dan informasi yang didapat dari penelitian ini akan digunakan untuk merancang penelitian lanjutan tentang pemanfaatan teknik nuklir untuk studi bioakumulasi pada koral, dimana perunut radioaktif digunakan sebagai kontaminan dalam lingkungan hidup koral untuk mempelajari kelakuan kontaminan tersebut dalam siklus hidup koral, distribusinya dalam organ koral dan sebagai bioindikator [5,7].

METODE

Bahan: *Vial/bag polyetilene, Standar Reference Material IAEA-MA-2-/TM (Fish Flesh), Alluminium foil.*

Peralatan: *Spektrometer Gamma, Ultrasonicator, Impulse Sealer, Water bath, alat-alat gelas, kotak pendingin, freezer, timbangan analitik.*

Metode.

Pengambilan Contoh. Pengambilan contoh koral dilakukan di daerah perairan dangkal pantai Provinsi Nanggroe Aceh Darusalam dalam rangka kegiatan *Regional Co-operative Agreement Regional Office* (RCARO) yang berjudul *Impact of tsunami-deposited sediment contaminants on the health & long-term viability of coral reefs & associated fisheries*. Contoh koral kemudian ditempatkan dalam sebuah kotak pendingin yang telah diisi dengan air laut setempat agar koral tetap dalam kondisi hidup sebelum dikirim ke laboratorium di PATIR – BATAN Jakarta menggunakan transportasi udara. Sebelum dipreparasi di laboratorium, contoh koral sebelumnya disimpan dalam sebuah *freezer* untuk mencegah terjadinya pembusukan jaringan koral yang dapat mengubah komposisi unsur-unsur dalam koral. (Gambar 1)



Gambar 1. Koral setelah dimasukkan kedalam *Freezer*

Pemisahan jaringan koral dari kerangkanya.

Contoh koral dibilas dengan aquabides untuk menghilangkan sisa air laut dan gangguan Natrium dalam analisis, dipotong-potong sepanjang 2-3 cm, kemudian berat basah contoh koral ditimbang lalu dimasukkan ke dalam gelas piala yang sebelumnya telah dicuci dengan larutan 5% HNO_3 . Selanjutnya ke dalam gelas piala yang berisi contoh koral ditambahkan larutan 10% H_2O_2 sampai contoh koral terendam semua, dibiarkan semalam atau lebih agar jaringan koral teroksidasi ke dalam larutan 10% H_2O_2 . Untuk memastikan jaringan koral sudah terlepas dari kerangkanya, gelas piala yang berisi contoh koral disonikasi selama ± 10 menit. Kerangka koral diambil dari larutan (*filtrat*) sambil dibilas dengan larutan 5% HNO_3 , kemudian dikeringkan pada suhu kamar, lalu ditimbang. Larutan (*filtrat*) yang telah mengandung jaringan koral teroksidasi dipekatkan menggunakan *water bath* sampai volumenya menjadi $\pm 1-2$ ml [6,7,10].

Preparasi cuplikan jaringan koral.

Larutan cuplikan jaringan koral hasil pemekatan kemudian dimasukkan kedalam *vial/bag polyethylene* yang sebelumnya telah dicuci dengan 0,2 M HNO_3 , lalu dikeringkan menggunakan lampu Infra merah, kemudian didinginkan dalam desikator. *Vial/bag polyethilen* ditutup menggunakan alat *Impulse Sealer*. Standar Reference Material IAEA-MA-2-/TM (*Fish Flesh*) yang digunakan sebagai standar diperlakukan sama dengan contoh. Semua *vial polyethylene* dibungkus dengan *alluminium foil* dan dimasukkan kedalam *container* iradiasi untuk kemudian

diiradiasi menggunakan neutron termal dengan fluks $\sim 10^{13}$ neutron.cm⁻².det⁻¹ pada 50 MW selama 20 menit di Reaktor Penelitian Siwabessy – BATAN Serpong agar setiap unsur dalam cuplikan menjadi radioaktif.

Kalibrasi dan pengukuran contoh dengan spektrometri gamma.

Analisis pengaktifan neutron (APN) ini menggunakan spektrometer gamma dengan sebuah detektor *coaxial* HPGe (*High Pure Germanium*) yang dihubungkan ke sebuah komputer yang dilengkapi *multichannel analyzer* (MCA). Sistem ini mempunyai efisiensi detektor 10%, resolusi (FWHM) sistem 1,89 keV pada energi ⁶⁰Co 1332 keV dan *peak to Compton ratio* 38,1 : 1. Elektronik *dead time* sistem kurang dari 10% dan *software* MAESTRO dari ORTEC digunakan untuk memperoleh dan menganalisis secara kualitatif spektrum contoh koral sedangkan *software spreadsheet Microsoft Excel* digunakan untuk analisis kuantitatif contoh koral. Kalibrasi energi dilakukan terlebih dahulu terhadap Spektrometer *Gamma* sebelum digunakan untuk mencacah contoh dan standar. Kalibrasi energi dilakukan menggunakan standar ¹⁵²Eu yang mempunyai rentang energi *gamma* 121,78 keV – 1408,08 keV. Pencacahan contoh dan standar dilakukan pada 5 dan 30 hari *cooling time* setelah diiradiasi di reaktor. Pencacahan dengan *cooling time* yang berbeda dilakukan untuk mengurangi gangguan dari unsur radionuklida yang mempunyai waktu paro lebih pendek.

Penentuan konsentrasi unsur logam berat contoh dengan metode analisis pengaktifan neutron ini menggunakan metode standarisasi relatif. Metode ini banyak digunakan karena sederhana, dimana contoh dan standar diiradiasi dan dicacah dalam kondisi geometri yang sama. Metode ini akurat dan tepat jika komposisi matrik contoh mempunyai kemiripan dengan komposisi matrik standar karena akan mengurangi banyak faktor kesalahan.

Rumus umum untuk menghitung konsentrasi unsur dalam contoh dengan metode analisis pengaktifan neutron adalah:

$$C_m = \frac{M_a}{N_A \theta_a \gamma_a} \times \frac{\left(\frac{N_p / t_c}{SDCW} \right)_a}{\left(G_{th,a} \Phi_0 \sigma_{0,a} + G_{e,a} \Phi_e I_{0,a}(\alpha) \right) \epsilon_{p,a} Y_a}$$

dimana: M massa molar, N_A bilangan Avogadro, θ kelimpahan relatif isotopik, \square intensitas absolut sinar gamma (probabilitas emisi unsur), N_p jumlah cacahan, t_c waktu cacah, G_{th} faktor koreksi *thermal neutron self-shielding*, G_e faktor koreksi *epithermal neutron self-shielding*, α deviasi

terhitung laju *epithermal neutron*, ε_p efisiensi detektor, Y_a *chemical yield of separation* (jika pemisahan radiokimia dilakukan sebelum iradiasi), S faktor *saturation*, D faktor peluruhan, C faktor pencacahan, a adalah indeks untuk contoh dan st adalah indeks untuk standar.

Dalam metode standarisasi relatif, contoh dan standar diiradiasi di reaktor pada kondisi yang sama. Keduanya juga dicacah dengan spektrometri gamma pada kondisi geometri dan paramater pencacahan yang sama, maka $M_a=M_{st}$, $\theta_a=\theta_{st}$, $\gamma_a=\gamma_{st}$, $S_a=S_{st}$, $\sigma_{0,a}=\sigma_{0,st}$, dan $\varepsilon_a=\varepsilon_{st}$. Faktor *neutron flux gradient* antara posisi contoh dan standar didalam *container* iradiasi juga dapat diabaikan maka $G_{th,a}=G_{th,st}=G_{e,a}=G_{e,st} = 1$. Sehingga rumus diatas dapat disederhanakan menjadi:

$$C_m = \frac{\left(\frac{N_p / t_c}{DCW} \right)_a}{\left(\frac{N_p / t_c}{DCW} \right)_{st}}$$

$$D = e^{-\lambda t_d} \quad , \quad \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad , \quad C = (1 - e^{-\lambda t_c}) / \lambda t_c$$

dimana: C_m konsentrasi contoh, t_d waktu peluruhan, W berat contoh, w berat standar, λ (λ) = konstanta peluruhan dan $T_{1/2}$ = waktu $1/2$ peluruhan (*half life*) [4,7].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses oksidasi jaringan koral ke dalam larutan H_2O_2 ditandai dengan timbulnya gelembung-gelembung kecil (buih). Proses ini selesai apabila gelembung-gelembung (buih) tidak muncul lagi (Gambar 2 dan 3). Untuk memastikan lepasnya semua jaringan koral dari kerangkanya, dilakukan proses sonikasi dengan menggunakan *ultrasonic bath* selama 10-15 menit terhadap contoh koral.

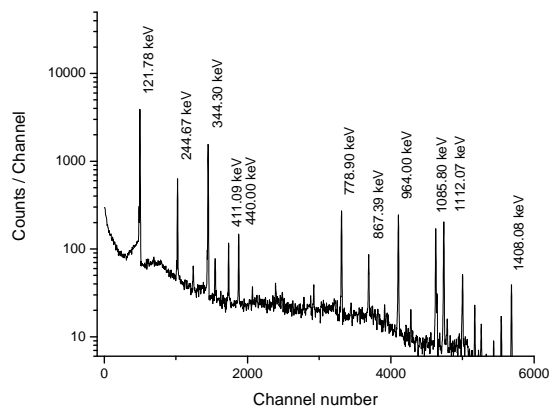


Gambar 2. Proses oksidasi koral ke dalam larutan 10% H_2O_2



Gambar 3. Kerangka koral dan filtrat mengandung jaringan koral setelah proses oksidasi dan sonikasi.

Resolusi (FWHM) sistem spektrometri gamma yang digunakan adalah 1,89 keV pada energi ^{60}Co 1332 keV. Nilai ini cukup memenuhi syarat untuk pelaksanaan pengukuran/pencacahan dalam penelitian ini. Kalibrasi energi menggunakan spektrum standar ^{152}Eu yang mempunyai rentang energi *gamma* 121,78 keV – 1408,08 keV (Gambar 4).



Gambar 4. Spektrum *gamma* ^{152}Eu untuk kalibrasi energi spektrometer *gamma*

Kalibrasi ini diperlukan untuk analisis kualitatif unsur dalam contoh karena setelah diiradiasi di Reaktor, radionuklida setiap unsur dalam contoh akan memancarkan satu atau lebih energi *gamma* yang karakteristik untuk setiap unsur, sehingga analisis kualitatif dapat dilakukan dengan membandingkan energi karakteristik tersebut dengan *Nuclear Data Energy*. Unsur-unsur yang dianalisis (dalam bentuk radionuklidanya), waktu paro dan energi *gamma* pada spektrum contoh jaringan koral dan standar dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Daftar energi dan waktu paro unsur/radionuklida yang dianalisis dalam cuplikan jaringan koral

Radionuklida	Energi (keV)	Waktu paro
^{51}Cr	320,39	27,706 hari
^{54}Mn	834,71	312,34 hari
^{59}Fe	1098,65	44,50 hari
^{60}Co	1331,6	1925,50 hari
^{65}Zn	1114,91	243,90 hari
^{109}Cd	87,71	462,6 hari
^{124}Sb	1689,43	60,20 hari
^{203}Hg	279,20	46,61 hari
^{76}As	559,24	1,10 hari

Cooling time antara 5 dan 30 hari dilakukan untuk mengurangi gangguan dari energi unsur radionuklida yang mempunyai waktu paro lebih pendek, terutama radionuklida natrium (^{24}Na , $t_{1/2}$ 14.96 jam, 1368.6 keV, kelimpahan 100% dan ^{23}Na , $t_{1/2}$ 37.24 detik, 439.85 keV, kelimpahan 32.9%). Unsur-unsur yang dianalisis dalam contoh jaringan koral adalah Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Sb, Hg dan As (Tabel 2). Unsur Hg dan As tidak terdeteksi dalam contoh jaringan koral, konsentrasi unsur Cr, Mn, Fe, Zn dan Cd berada dalam orde ppm sedangkan konsentrasi unsur Co dan Sb berada dalam orde ppb. Unsur Zn mempunyai rentang konsentrasi yang cukup lebar dibandingkan dengan unsur-unsur yang lain. Radionuklida ^{65}Zn mempunyai waktu paro ($t_{1/2}=243.9$ hari) yang tidak terlalu panjang, disamping juga Zn adalah unsur esensial untuk pertumbuhan dan kesehatan pada sebagian besar makhluk hidup (sebagai co-faktor hampir 300 enzim) maka radionuklida ^{65}Zn dapat digunakan sebagai perunut radioaktif pada penelitian selanjutnya tentang pemanfaatan teknik nuklir untuk studi bioakumulasi pada koral.

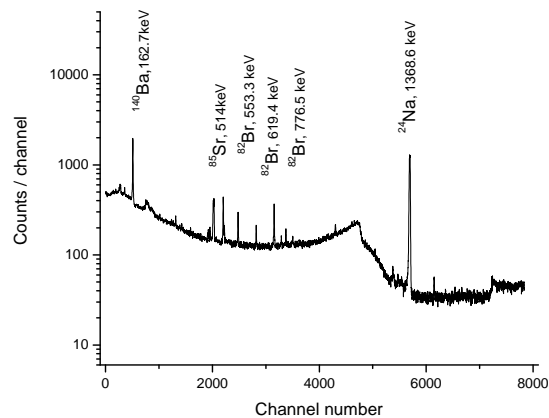
Tabel 2. Rentang konsentrasi unsur logam berat dalam cuplikan jaringan koral per berat basah.

Unsur	Unit	Rentang		
Cr	$\mu\text{g/g}$	0,01	-	0,28
Mn	$\mu\text{g/g}$	0,03	-	0,06
Fe	$\mu\text{g/g}$	0,17	-	1,51
Co	ng/g	1,30	-	83,50
Zn	$\mu\text{g/g}$	1,72	-	40,54
Cd	$\mu\text{g/g}$	1,10	-	11,20
Sb	ng/g	0,40	-	1,70
Hg	$\mu\text{g/g}$	ttd *		
As	$\mu\text{g/g}$	ttd		

*ttd = tidak terdeteksi

Analisis kualitatif spektrum kerangka koral menunjukkan bahwa kerangka koral mengandung unsur/radionuklida Uranium, Barium, Stronsium, Brom dan Natrium (Gambar 5). Radionuklida dan energi *gamma* yang terdapat dalam kerangka koral dapat dilihat pada Tabel 3.

Unsur/radionuklida yang ditemukan dalam contoh jaringan koral tidak ditemukan dalam spektrum kerangka koral.



Gambar 5. Spektrum *gamma* kerangka koral

Tabel 3. Hasil analisis kualitatif unsur/radionuklida dalam spektrum kerangka koral

Unsur/radionuklida	Energi (keV)
^{235}U	104,96
^{140}Ba	160,66
^{85}Sr	514,84
^{82}Br	555,21; 619,88; 699,09; 777,16; 1317,79; 1475,18
^{24}Na	1368,95

KESIMPULAN

Dengan tidak ditemukannya unsur/radionuklida yang terdapat dalam jaringan koral pada spektrum kerangka koral, maka pemisahan antara jaringan koral dengan kerangkanya

melalui proses oksidasi jaringan koral ke dalam 10% larutan H_2O_2 memberikan hasil yang sangat baik. *Cooling time* sampai dengan 30 hari sebelum pencacahan dilakukan untuk mengurangi pengaruh tingginya konsentrasi Natrium dalam cuplikan jaringan koral. Unsur/radionuklida yang dapat dianalisis dengan metode analisis pengaktifan neutron (APN) ini adalah Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Sb, Hg dan As. Metode ini dapat menganalisis unsur/radionuklida tersebut dalam cuplikan jaringan koral sampai konsentrasi orde ppb per berat basah. Zn sebagai unsur esensial untuk pertumbuhan dan kesehatan, kandungan dengan rentang konsentrasi yang cukup lebar dalam jaringan koral dan waktu paro yang tidak terlalu panjang, maka radionuklida ^{65}Zn dapat digunakan sebagai perunut radioaktif pada penelitian lanjutan tentang pemanfaatan teknik nuklir untuk studi bioakumulasi pada koral.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Sdr/i. Suripto, Desmawita, Zuhelma dan Firdaus yang telah membantu penulis dalam sampling dan preparasi contoh pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. MEHTA, A., Buku Panduan Taman Nasional Bunaken, North Sulawesi Watersport Association, Indonesia (1999).
2. WILKINSON, C., SOUTER, D., and GOLDBERG, J., Status of Coral Reefs in Tsunami Affected Countries: 2005, GCRMN, Australia (2006).
3. ST. JOHN, B.E., Heavy metals in the skeletal carbonate of scleractinian corals, Proceeding of The 2nd International Coral Reef Symposium, Great Barrier Commite, Brisbane (1974) 461.
4. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, X-ray and Gamma-ray Standards for Detector Calibration, IAEA-TECDOC-619, Vienna, Austria (1991).
5. KUCERA, J, BODE. P., and STEPANEK, V., Uncertainty evaluation in instrumental and radiochemical neutron activation analysis, IAEA-TECDOC-1401, Vienna, Austria (2004) 77.
6. LEVINGTON J.S., Coral reefs: limiting factors, morphology, and nutrition of corals, Marine Ecology, Prentice-Hall Inc., New Jersey (1982) 394.
7. RECHELT-BRUSHETT, A.J., and McORIST, G., Trace metals in the living and nonliving components of scleractinian corals, Marine Polution Bulletin, 46 (2003) 1573.
8. FOSTER, R., et.al, Tsunami and Earthquake Damage to Coral Reefs of Aceh, Indonesia, Reef Check Foundation, California, USA (2006).
9. TIMOTIUS, S., Biologi Terumbu Karang, Yayasan Terangi, Indonesia (2003).

10. WATANABE, T., MINAGAWA, M., OBA, T., and WINTER, A., Pretreatment of coral aragonite for Mg and Sr analysis: Implications for coral thermometers, *J.Geochemical*, 35 (2001) 265.